

На правах рукописи



НОГОВИЦЫНА Елена Викторовна

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО-
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2011

Работа выполнена на кафедре радиохимии и прикладной экологии Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент

Воронина Анна Владимировна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Свиридов Владислав Владимирович

доктор химических наук, профессор

Марков Вячеслав Филиппович

Ведущая организация

Институт химии твердого тела

УрО РАН

Защита диссертации состоится « 06 » июня 2011 г. в 15 часов 00 мин на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д212.285.09 при ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, зал Ученого совета университета (ауд. И-420).

Ваш отзыв на автореферат, заверенный гербовой печатью, просим выслать по адресу: 620002, г. Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 21, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ученому секретарю диссертационного совета Д 212.285.09.

Факс (343) 374-54-91. Адрес электронной почты: a.voronina_v@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан « 05 » мая 2011 года.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.285.09, профессор, доктор химических наук

Л.Ф. Ямщиков

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Неизбежным следствием использования ядерной энергии является накопление большого количества жидких радиоактивных отходов (ЖРО), загрязнение объектов гидросферы делящимися материалами, продуктами деления, трансурановыми элементами. Основной вклад в удельную активность ЖРО, образующихся при переработке облучённого ядерного топлива, вносит долгоживущий β -излучающий радионуклид Cs-137.

Для извлечения цезия из водных сред наиболее часто используют сорбционный метод. Известно, что по специфичности наиболее подходящими сорбентами для цезия являются композиционные материалы на основе смешанных ферроцианидов переходных металлов. Разработаны различные варианты синтеза таких соединений. Однако следует отметить, что получаемые сорбенты обладают плохой воспроизводимостью свойств, низкими эксплуатационными характеристиками, так как для большинства из них характерна низкая механическая устойчивость, склонность к пептизации, наличие диффузионных затруднений в процессе сорбции и невысокая емкость.

Устранение этих недостатков возможно при системном подходе к анализу влияния этапов синтеза сорбента на его сорбционные и эксплуатационные характеристики, правильном подборе основы для последующего получения сорбционного материала. Наиболее перспективным направлением синтеза новых сорбционных материалов представляется получение сорбентов путём поверхностного модифицирования сорбционно-активных носителей, обладающих высокоразвитой поверхностью.

В работе предложен способ получения смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана, обладающего хорошими эксплуатационными и сорбционными характеристиками по отношению к цезию, не требующий усложнения технологии производства сорбентов на предприятии ЗАО ПНФ «Термоксид» (г. Заречный, Свердловская область).

Работа выполнена по программе Министерства образования Российской Федерации «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» в рамках проекта «Разработка технологий изготовления сорбентов для выделения радионуклидов из ОЯТ, а также для разработки методов радиохимического анализа и дезактивации ЖРО», а также по заказу Федерального агентства по образованию в рамках проекта «Системный анализ и моделирование закономерностей

межфазного распределения вещества в процессах синтеза, исследования свойств и применения новых сорбционных материалов».

Цель работы. Разработать поверхностно-модифицированные неорганические сорбенты для извлечения цезия из жидких радиоактивных отходов. В соответствии с поставленной целью, в работе решаются следующие задачи:

- с использованием метода химического модифицирования получить новые высокоспецифичные к цезию композиционные ферроцианидные сорбенты, обладающие химической и механической устойчивостью, высокой емкостью и простой технологией производства;
- изучить влияние условий и стадийности процесса модифицирования на состав и текстуру поверхности получаемых сорбентов;
- исследовать и сравнить сорбционные характеристики и механизмы сорбции цезия полученными образцами сорбентов и сорбентами марки «Термоксид», выпускаемыми промышленным способом;
- оценить возможные области применения полученных сорбентов.

Научная новизна работы

- Впервые с использованием метода поверхностного химического модифицирования получены новые полифункциональные ферроцианидные сорбенты на основе гидратированного диоксида титана, обладающие высокой специфичностью к цезию, высокой емкостью, хорошими кинетическими характеристиками, механической и химической устойчивостью.
- Определены оптимальные условия модифицирования гидратированного диоксида титана. Для улучшения эксплуатационных свойств и сорбционных характеристик получаемых ферроцианидных сорбентов предложено предварительное термическое модифицирование материала носителя и перевод в солевую форму. Показано влияние стадийности и условий модифицирования на элементный состав полученных образцов, механизм образования новой сорбирующей фазы и текстуру поверхности.
- Впервые исследованы закономерности и особенности сорбции цезия синтезированными образцами. Количественно определены и систематизированы сорбционные и кинетические характеристики (значения статической обменной ёмкости, коэффициенты распределения, коэффициенты диффузии) разработанных сорбентов и промышленных образцов сорбентов марки «Термоксид»: Т-35 и Т-3А, исследованы

механизмы сорбции цезия. Получена и описана изотерма сорбции цезия в широком диапазоне концентраций для полифункционального сорбента.

– Показана возможность применения разработанного способа модифицирования для получения комплексных сорбентов на основе гидратированного диоксида титана для совместного извлечения цезия и стронция.

Практическая значимость. Выявленные в работе общие закономерности формирования сорбционных центров в процессе химического модифицирования поверхности, могут быть использованы для получения композиционных сорбентов с заданными свойствами.

Проведено сравнение сорбционных и эксплуатационных характеристик промышленных образцов сорбентов марки «Термоксид», используемых для дезактивации ЖРО, и разработанных сорбентов. Результаты исследования позволяют рекомендовать разработанные сорбенты для дезактивации ЖРО среднего и низкого уровня активностей, а также для применения на стадии концентрирования в схемах радиохимического анализа.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников по исследуемой проблеме, формулировке цели работы и решаемых задач, разработке основных методик проведения экспериментов и их постановке, математической обработке, обобщении и анализе экспериментальных данных, предложении рекомендаций по практическому использованию полученных сведений.

На защиту выносятся:

1. Рекомендации по выбору условий термического и химического модифицирования гидратированного диоксида титана марки Термоксид-5 для обеспечения оптимальных сорбционных характеристик по отношению к цезию. Закономерности формирования сорбционно-активной фазы при модифицировании.

2. Результаты экспериментальных исследований статики и кинетики сорбции цезия полученными ферроцианидными сорбентами, механизмы сорбции цезия, данные о влиянии на сорбцию цезия ионов калия, натрия и аммония.

3. Результаты сравнительных исследований сорбционных характеристик сорбентов марок Термоксид-3А, Термоксид-35, выпускаемых промышленным способом ЗАО ПНФ «Термоксид».

4. Экспериментальные данные исследований областей применения поверхностно-модифицированных ферроцианидных сорбентов.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на II Уральской конференции по радиохимии в 2004 г., конференции «Актуальные проблемы физической химии твердого тела» в 2005 г., на IX и X международных студенческих научных конференциях «Полярное сияние. Ядерное будущее: безопасность, экономика и право» (2006 и 2007 г.), V Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2006», IX Международном симпозиуме и выставке «Чистая вода России – 2007», III и IV молодежной научно-практической конференции «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы» (2005 г. и 2007 г.), на II Санкт-Петербургском международном экологическом форуме (2008), Society of Chemical Industry: Recent Advances in Ion Exchange Theory and Practice. U. K. London (2008).

Публикации. По результатам работы опубликовано 23 печатные работы, в том числе 10 статей в реферируемых изданиях, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературных источников, экспериментальной части, выводов и библиографического списка. Работа изложена на 169 страницах машинописного текста, иллюстрирована 51 рисунком и 40 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 150 ссылок.

Автор выражает глубокую благодарность профессору, д.х.н. Бетенекову Н.Д. за поддержку, постоянный интерес к работе и ценные рекомендации; профессору, д.т.н. Шарыгину Л.М. за любезно предоставленные сорбционные материалы для исследования. Автор признателен всем соавторам публикаций за участие в исследованиях и ценные советы, полученные при обсуждении результатов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы разработки новых технологий обращения с жидкими радиоактивными отходами, которая связана с переработкой образующихся и ранее накопленных отходов.

Первая глава посвящена обзору литературных данных об основных предприятиях, на которых сосредоточены радиохимические производства и хранилища РАО, дана классификация радиоактивных отходов и характеристика основных методов переработки ЖРО. Приведен обзор неорганических сорбентов природного и искус-

ственного происхождения, используемых для извлечения цезия, систематизированы данные по коэффициентам распределения, а для некоторых сорбентов и механизмам сорбции цезия. Проведен анализ способов получения неорганических сорбентов, перечислены основные методы изменения химической поверхности сорбентов. Представлены литературные данные о сорбентах марки «Термоксид», применяемых для извлечения цезия из ЖРО, включая способ их получения. Отмечено, что эти сорбенты являются перспективной основой для разработки новых композиционных материалов.

На основе проведенного обзора литературных данных в последнем разделе обоснована цель и сформулированы основные задачи исследований работы.

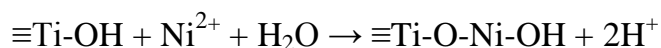
Во второй главе предложен метод получения ферроцианидов на основе сорбентов марки «Термоксид» и описаны закономерности поверхностного модифицирования.

Для получения новых сорбентов предложен метод химического модифицирования, позволяющий вводить функциональные группы в гранулы носителя после стадий формования, сушки и прокали. Предлагаемый метод получения ферроцианидов включает следующие стадии:

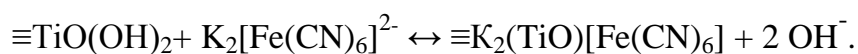
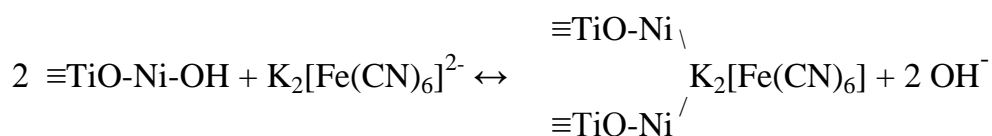
1 стадия: предварительная подготовка основы, включающая термообработку, для придания механической устойчивости;

2 стадия: модифицирование подготовленной основы (на примере гидратированного диоксида титана):

1 этап – введение никеля в фазу сорбента:



2 этап – модифицирование раствором $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ фазы гидроксида никеля в смешанный ферроцианид никеля-калия, или при избытке ферроцианид иона – модифицирование материала основы с образованием ферроцианида титанила:



Здесь приведены наиболее простые схемы реакций, одновременно с которыми могут протекать и другие реакции с образованием соединений более сложного состава.

В качестве возможной основы для получения ферроцианидов были исследованы сорбенты сферической грануляции марки «Термоксид», в частности гидратированные диоксиды титана (Т-5) и циркония (Т-3) с разным размером гранул. По аналогии с промышленными образцами, выпускаемыми ПНФ «Термоксид» полученные сорбенты обозначены: Т-35* – ферроцианид никеля-калия на основе Т-3 и Т-55 – ферроцианид никеля-калия на основе Т-5.

На сорбентах марки «Термоксид», используемых в качестве основы для последующего модифицирования, и синтезированных образцах была исследована сорбция цезия из водопроводной воды, меченной радионуклидом Cs-137, $pH = 7,8 \pm 0,2$ (табл. 1).

Таблица 1 – Равновесные коэффициенты распределения цезия

Сорбент (температура термообработки, гранулометрический состав)	Коэффициенты распределения цезия, мл/г
Т-3 (400 °С, 0,2-0,4 мм)	не более 30
Т-35*	$(7 \pm 2) \cdot 10^2$
Т-5 (оттитрован до pH 4,0; сушка 150 °С, 0,2-0,4 мм)	187
Т-55	$(9 \pm 2) \cdot 10^4$
Т-5 (5 моль.% ZrO ₂ , сушка 100 °С, 0,4-1 мм)	485
Т-55	$(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^4$
Т-5 (сушка 100-110 °С, 0,2-0,4 мм)	362
Т-55	$(8 \pm 5) \cdot 10^4$
Т-5 (400°С, 0,2-0,4 мм)	45
Т-55	$(3 \pm 2) \cdot 10^5$

Среди модифицированных образцов лучшими сорбционными характеристиками обладает образец Т-55 (400 °С; 0,2 – 0,4 мм). При увеличении температуры обработки до 400 °С происходит перераспределение микропор в переходные поры и увеличение размера переходных пор, что приводит к большей доступности сорбционных центров, введённых в матрицу носителя на последующих стадиях синтеза, и увеличению коэффициента распределения цезия. Таким образом, в качестве носителя для получения ферроцианидов был выбран сорбент Т-5, прокаленный при температуре 400 °С.

Для определения условий первого этапа модифицирования была получена зависимость удельного содержания никеля в сорбенте от pH раствора сульфата никеля (рис. 1).

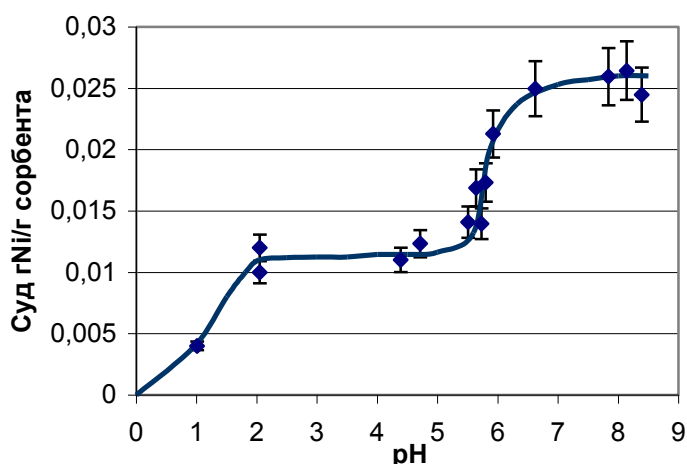


Рисунок 1 – Зависимость удельного содержания никеля в сорбенте от pH раствора

Показано, что в рассматриваемом интервале pH происходит насыщение никелем двух типов сорбционных центров. Максимальное количество никеля переходит в сорбент при $\text{pH} = 7 - 8$ и достигает значения $26 - 27 \text{ мг}(\text{Ni})/\text{г}$ сорбента.

В результате исследования влияния на процесс модифицирования концентрации и pH раствора сульфата никеля на 1 этапе модифицирования, мольного отношения желтой кровяной соли в растворе к содержанию никеля в сорбенте $\nu = [\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]/[\text{Ni}]$ на 2 этапе модифицирования, времени модифицирования было получено 6 образцов сорбентов. В табл. 2 приведены результаты рентгенофлуоресцентного анализа элементного состава полученных образцов.

Таблица 2 – Элементный состав и цвет модифицированных образцов

Сорбент	Содержание введенных элементов, мг/г сорбента			Мольное отношение		Цвет образца
	K	Fe	Ni	K/Ni	Fe/Ni	
T-55(2)	$1,7 \pm 0,3$	$8,9 \pm 1,5$	$7 \pm 1,3$	0,33	1,33	жёлтый
T-55(10)	$3,4 \pm 0,7$	$8,0 \pm 1,4$	12 ± 2	0,44	0,70	желто-коричневый
T-55(35/1)	$7,6 \pm 1,4$	$13,0 \pm 3,0$	$4,7 \pm 1,1$	2,38	2,75	черно-синий
T-55(35/2)	$22,5 \pm 3,3$	$22,8 \pm 2,9$	$9,2 \pm 1,4$	3,63	2,55	черно-синий
T-55(35/3)	$28,1 \pm 3,8$	$17,0 \pm 2,1$	$15,9 \pm 1,8$	2,66	1,12	зеленый

Очевидно, что увеличение концентрации $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ в модифицирующих растворах и времени модифицирования приводят к росту содержания железа и калия в сорбентах. Различие в элементном составе и цвете образцов позволяет сделать вывод об образовании при модифицировании соединений различного типа. При получении образца T-55(2) предположительно образовались смешанные ферроцианиды никеля-

калия $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ и $K_2Ni_3[Fe(CN)_6]_2$. Для сорбента Т-55(10) более вероятно образование смешанного ферроцианида состава $K_2Ni_3[Fe(CN)_6]_2$: стехиометрическое отношение Fe/Ni 0,66, экспериментально определённое 0,7. Образец Т-55(35/3) представляет собой ферроцианид никеля-калия $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ на основе Т-5, поскольку данные элементного анализа показывают, что в пределах погрешности мольные отношения K/Ni и Fe/Ni близки к стехиометрии данного соединения. Для всех образцов возможна также молекулярная сорбция $K_4[Fe(CN)_6]$, так как при промывке гранул молекулярно-адсорбированные продукты могут удаляться не полностью.

Изменение текстуры поверхности сорбентов после модифицирования оценивали по изображениям, полученным с помощью растрового электронного микроскопа (SEM) марки LEO – 420 при увеличении в 10000 раз (рис. 2).

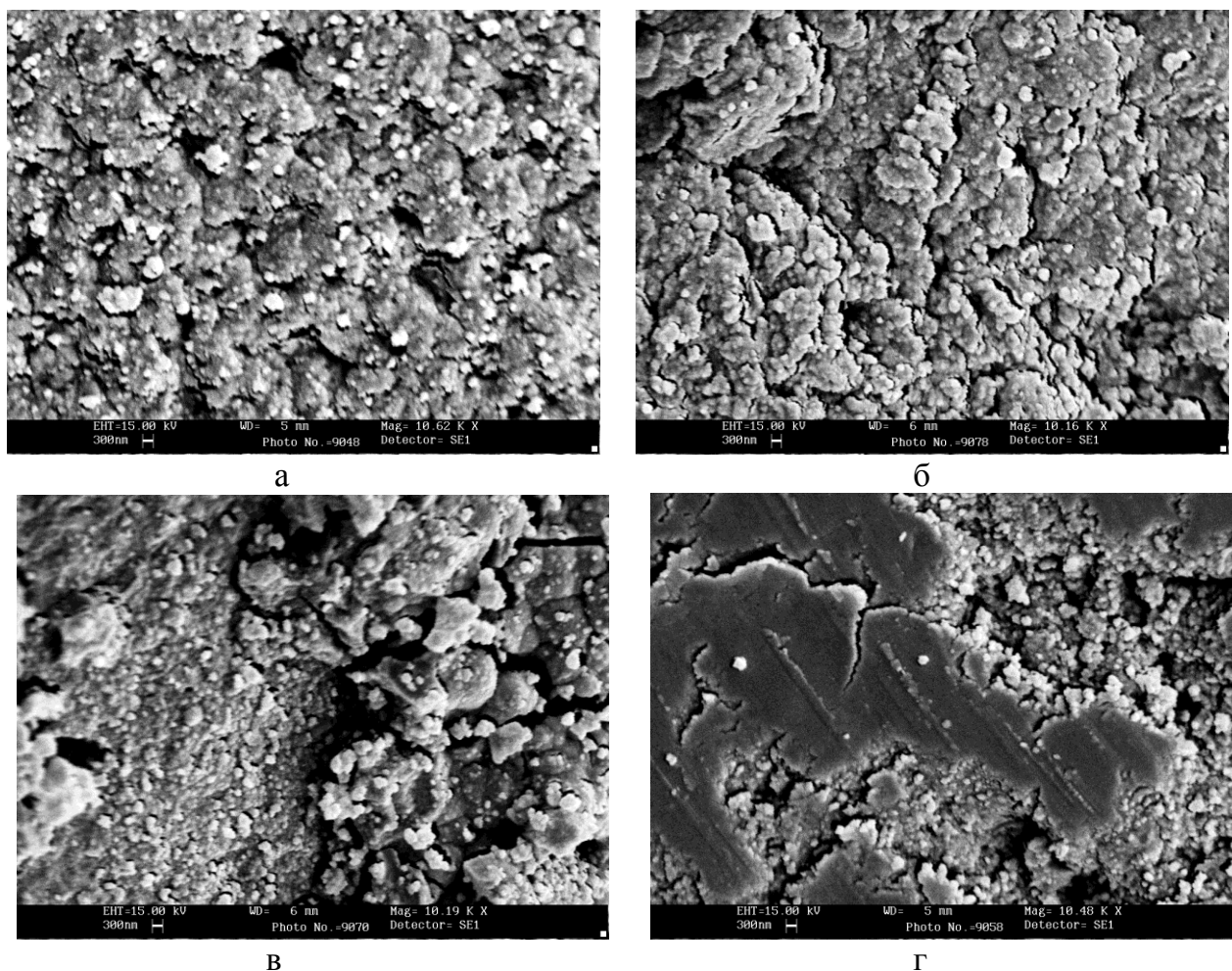


Рисунок 2 – Поверхности сорбентов а) Т-5; б) Т-55(2); в) Т-55(35/1); г) Т-55(35/3)

Для частиц сорбентов характерен полидисперсный состав. Распределения частиц по размерам описывали логнормальным распределением (рис. 3), определённый

по результатам математической обработки средний размер частиц для сорбентов Т-5, Т-55(2), Т-55(35/1) и Т-55(35/3) составил (нм): (165 ± 5) , (167 ± 10) , (201 ± 8) и (150 ± 8) соответственно. Условия проведения процесса модифицирования определили механизм роста новой фазы на поверхности Т-5. Можно предположить, что различие в содержании никеля в составе твёрдой фазы привело к разной степени пересыщения на поверхности раздела фаз во время второго этапа модифицирования. При повышении степени пересыщения увеличивается количество кристаллизационных центров и образуется большое число мелких частиц ферроцианидов, срастающихся впоследствии в плотные и плохо проницаемые структуры, что мы и наблюдаем для сорбента Т-55(35/3).

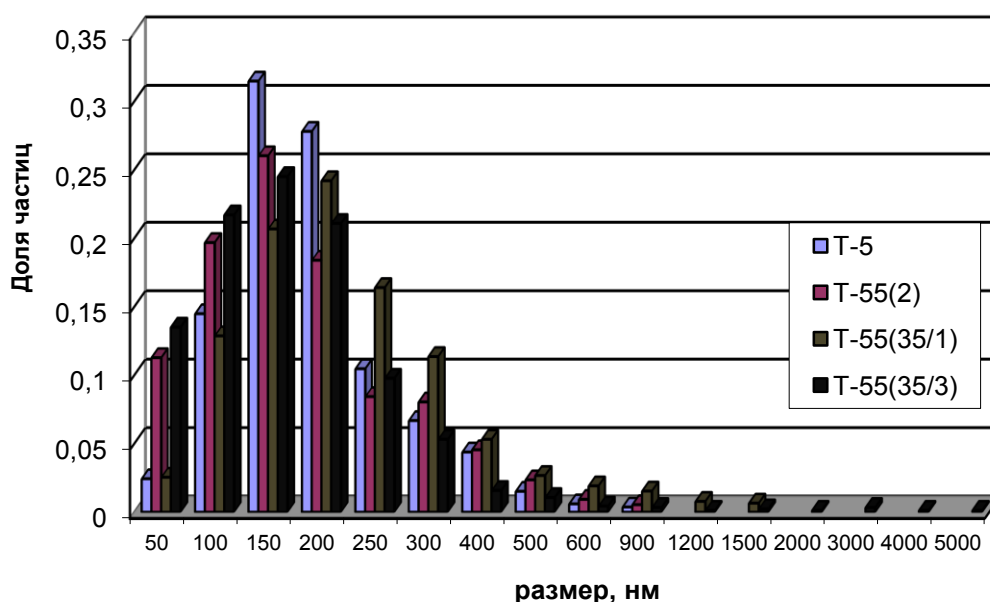


Рисунок 3 – Распределение частиц по размерам для сорбентов на основе Т-5

В главе 3 исследованы сорбционные характеристики ферроцианидов, полученных методом поверхностного модифицирования гидратированного диоксида титана марки «Термоксид-5».

Исследование статистики сорбции цезия сорбентами проводили из имитатов ЖРО, приготовленных на основе водопроводной воды при $pH = 7,8 \pm 0,2$ и соотношении $V/m = 50$ мл/20 мг. Изотермы сорбции, полученные в широком интервале концентраций, имеют два или три линейных участка, что говорит о сорбционной неоднородности образцов. Заполнение каждого сорбционного центра происходит согласно изотерме Ленгмюра. Результаты математической обработки изотерм сорбции приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Характеристики синтезированных образцов

Сорбент	Кол-во сорбц. центров	Концентрационные границы, мг/л	Коэффициент распределения мл/г	Параметр сорбционного сродства	СОЕ** не менее, мг/г
Т-55(2)	2	$10^{-6} \dots 5$	$10^{(4,2 \pm 0,5)}$	1430	177
		50...1000	$10^{(2,2 \pm 0,9)}$	0,8	
Т-55(10)	2	$10^{-6} \dots 0,1$	$10^{(3,6 \pm 1,3)}$	1023	200
		50...500	$10^{(2,4 \pm 0,7)}$	1,4	
Т-55(35/1)	3	$2 \cdot 10^{-7} \dots 10^{-3}$	$10^{(5,6 \pm 1,0)}$	$2,14 \cdot 10^8$	270
		$5 \cdot 10^{-3} \dots 1$	$10^{(4,2 \pm 0,6)}$	1260	
		50...500	$10^{(2,4 \pm 0,1)}$	0,93	
Т-55(35/2)	1*	$10^{-4} \dots 10$	$10^{(4,2 \pm 0,2)}$	—	34
Т-55(35/3)	2	$10^{-6} \dots 1$	$10^{(3,9 \pm 0,7)}$	—	130
		10...1000	$\sim 10^{2,4}$	—	
Т-55(а)	1	$2 \cdot 10^{-7} \dots 10$	$10^{(4,1 \pm 0,2)}$	575	22

* изучен более узкий диапазон концентраций

** суммарная статическая обменная ёмкость для всех сорбционных центров образца

Сравнение результатов обработки изотерм сорбции цезия изученными сорбентами показывает сопоставимость значений коэффициентов распределения цезия сорбционными центрами Т-55(2), Т-55(10), Т-55(35/2), Т-55(35/3), Т-55(а) и сорбционными центрами 2 и 3 типа сорбента Т-55(35/1).

На изотерме сорбции для Т-55(35/1) выделено три прямолинейных участка (рис. 4): у сорбента появляется новый тип сорбционных центров, обладающий высокой специфичностью к цезию. Этим центром может быть смешанный ферроцианид никеля-калия, так как значение коэффициента распределения цезия близко к значениям, приведенным в литературе. Коэффициенты распределения цезия для второго типа сорбционных центров Т-55(35/1) и сорбента Т-55(а) в пределах погрешности совпадают ($10^{(4,1 \pm 0,2)}$ мл/г и $10^{(4,2 \pm 0,6)}$ соответственно) и хорошо согласуются с литературными данными для соединений типа ферроцианида титана и смешанного ферроцианида калия-титанила. Однако параметры сорбционного сродства этих центров отличаются в 2 раза, что говорит об их неидентичности.

При анализе третьего участка изотермы, сделано предположение, что часть $K_4[Fe(CN)_6]$ закрепляется на поверхности и в порах сорбента за счет молекулярной сорбции, а при контакте с раствором в порах сорбента происходит осаждение $Cs_2Ni[Fe(CN)_6]$. Это объясняет высокую общую емкость сорбента по цезию.

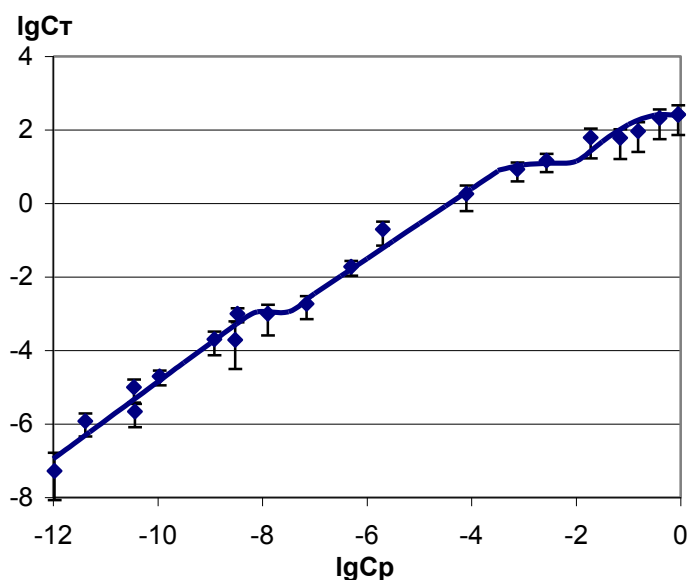


Рисунок 4 – Изотерма сорбции цезия сорбентом Т-55(35/1)

Кинетику сорбции цезия изучали в условиях ограниченного объема при разных скоростях перемешивания при $pH = 7,8 \pm 0,2$ и соотношении $V/m = 100$ мл/50 мг, концентрация стабильного цезия 0,01 мг/л. Кинетические кривые представлены на рис. 5.

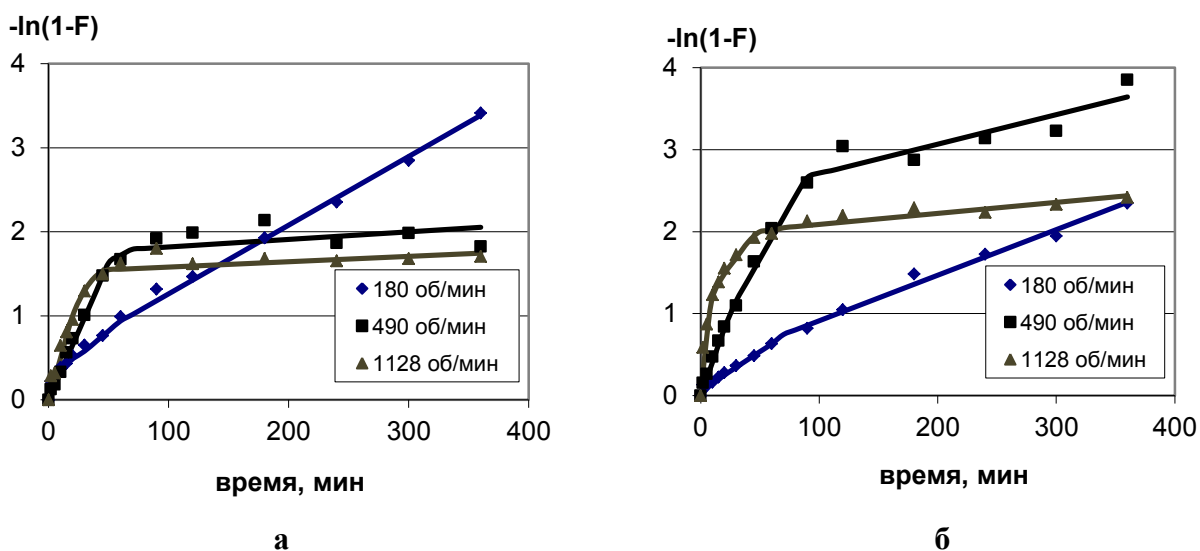


Рисунок 5 – Кинетические кривые сорбции цезия при разных скоростях перемешивания: а) Т-55(10); б) Т-55(35/1)

Для сорбентов Т-5(2) и Т-5(10) была обнаружена зависимость скорости сорбции цезия от скорости перемешивания. Установлено, что процесс сорбции протекает в смешанно-диффузионном режиме. Кинетическая кривая, полученная для сорбента Т-55(35/1), состоит из трех участков. Для идентификации I стадии процесса сорбции были проведены дополнительные исследования, результаты которых приведены в главе 4. Вторая и третья стадии могут быть описаны как диффузия цезия в транспортных

порах разного размера: вторая стадия – диффузия в порах крупного размера, на скорость которой перемешивание влияет; третья стадия – диффузия в микропорах, на скорость которой перемешивание влияния не оказывает.

Коэффициенты диффузии D ($\text{м}^2/\text{с}$) рассчитывали по времени полуобмена $\tau_{0,5}$ (с) и значениям $F_{0,5}$ (критерий Фурье), соответствующих степени достижения сорбционного равновесия F :

$$D = \frac{F_{0,5} \cdot R^2}{\tau_{0,5}}, \text{ где}$$

R – радиус гранулы сорбента, м.

Полученные значения коэффициентов диффузии приведены в табл. 4 и соответствуют диффузии в транспортных порах сорбента, для сорбента Т-55(2) коэффициенты диффузии не были определены, так как за время эксперимента F не превысила значения 0,46.

Таблица 4 – Коэффициенты диффузии

Сорбент	Скорости перемешивания, об/мин	Коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$
Т-55(10)	180	$1,88 \cdot 10^{-14}$
	490	$3,33 \cdot 10^{-14}$
	1128	$5,45 \cdot 10^{-14}$
Т-55(35/1)	180	$1,36 \cdot 10^{-15}$
	490	$5,86 \cdot 10^{-15}$
	1128	$2,34 \cdot 10^{-14}$

В этой же главе приведены результаты исследования специфичности сорбента Т-55(35/1) к цезию в присутствии катионов K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Показано, что в рассматриваемом интервале концентраций (до 0,5 моль/л) влияние на сорбцию цезия оказывает только катион NH_4^+ (рис. 6).

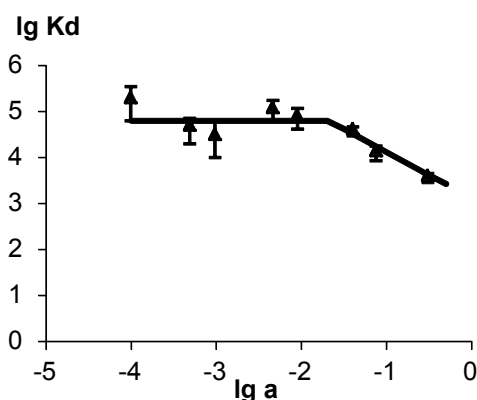


Рисунок 6 – Зависимости коэффициентов распределения цезия образцом Т-55(35/1) от активной концентрации ионов NH_4^+

Ион аммония, обладая наиболее близким к цезию ионным радиусом в отличие от ионов натрия и калия, может выступать конкурентом при сорбции цезия. Полученные результаты хорошо согласуются с рядом сорбции ионов ферроцианидными сорбентами.

Глава 4 посвящена выбору оптимальных условий синтеза сорбента Т-55(35). Изучено влияние солевой формы носителя (сорбента марки Т-5) на последующее модифицирование и сорбционные характеристики получаемых ферроцианидов. Были получены аммонийная, водородная, водородно-натриевая и натриевая формы носителя. Показано, что такое изменение химического состава и химической природы поверхности оказывает влияние на емкость и специфичность не только материала основы, но и модифицированных образцов. Сорбцию цезия солевыми формами сорбента Т-5 и ферроцианидами на их основе изучали в статических условиях из имитатов ЖРО, приготовленных на основе водопроводной воды ($pH = 7,8 \pm 0,2$, соотношение $V/m = 50$ мл/20 мг). Сорбент Т-5 во всех представленных солевых формах характеризуется значительной неоднородностью сорбционных центров. Результаты математической обработки изотерм сорбции цезия приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Сравнительные сорбционные характеристики различных солевых форм гидратированного диоксида и полученных на их основе ферроцианидов

Солевая форма	Коэффициент распределения цезия базовой формой, мл/г		СОЕ носителя, мг/г не менее	Содержание никеля после модифицирования, мг/г сорбента	Коэффициент распределения цезия смешанным ферроцианидом, мл/г	СОЕ** смешанного ферроцианида, мг/г, не менее
	I тип сорбционных центров	II тип сорбционных центров				
аммонийная	$10^{(1,8 \pm 0,5)}$	$\sim 10^1$	46	8,5 – 17,9	$10^{(3,5 \pm 0,5)}$	45
натриевая	—	—	—	10,9	$10^{(3,6 \pm 0,5)}$	—
водородная	$10^{(3,4 \pm 0,6)}$	$10^{(2,3 \pm 0,4)}$	20	15,2	$10^{(5,3 \pm 1,0)}$	63
водородно-натриевая	$\sim 10^4$	$10^{(2,3 \pm 0,2)}$	20	14 – 33	$10^{(5,6 \pm 1,0)*}$	270

*коэффициент распределения приведён для наиболее специфичного к цезию типа сорбционных центров сорбента Т-55(35/1)

** суммарная статическая обменная ёмкость для всех сорбционных центров образца

Сорбент, полученный на носителе в водородной форме, имеет два типа сорбционных центров, в водородно-натриевой – три. Значения коэффициентов распреде-

ления цезия центрами I типа совпадают в пределах погрешности, однако емкость указанных центров выше для ферроцианида на основе водородной формы Т-5. В области концентраций цезия больше 1 мг/л преимуществами в специфичности и емкости обладает сорбент на основе носителя в водородно-натриевой форме.

Для установления оптимальной продолжительности первого этапа модифицирования были получены два образца сорбента: Т-55(35/1) и Т-55(35/4), отличающиеся временем насыщения основы никелем. Оценка сопоставимости статических характеристик сорбентов показала, что коэффициенты распределения и статические обменные ёмкости образцов сопоставимы в пределах погрешности, и сорбенты обладают идентичными сорбционными центрами.

Для выявления различий в кинетических характеристиках сорбентов по отношению к цезию было исследовано влияние на скорость процесса сорбции концентрации цезия в растворе, гранулометрического состава сорбента и температуры. Установлено, что изменение концентрации раствора в диапазоне значений от 10^{-6} до 10^{-2} мг/л практически не оказывает влияния на значения кинетических констант. С увеличением размера гранул от 0,2 – 0,4 мм до 0,4 – 1,0 мм для сорбента Т-55(35/1) скорость сорбции снижается только на втором линейном участке, а для сорбента Т-55(35/4) влияние проявляется на протяжении всего процесса сорбции и константы скорости на первом участке для образца с более крупными гранулами отличаются в 10 раз. На рис. 7 приведены кинетические зависимости сорбции цезия образцами Т-55(35/1) и Т-55(35/4) от температуры.

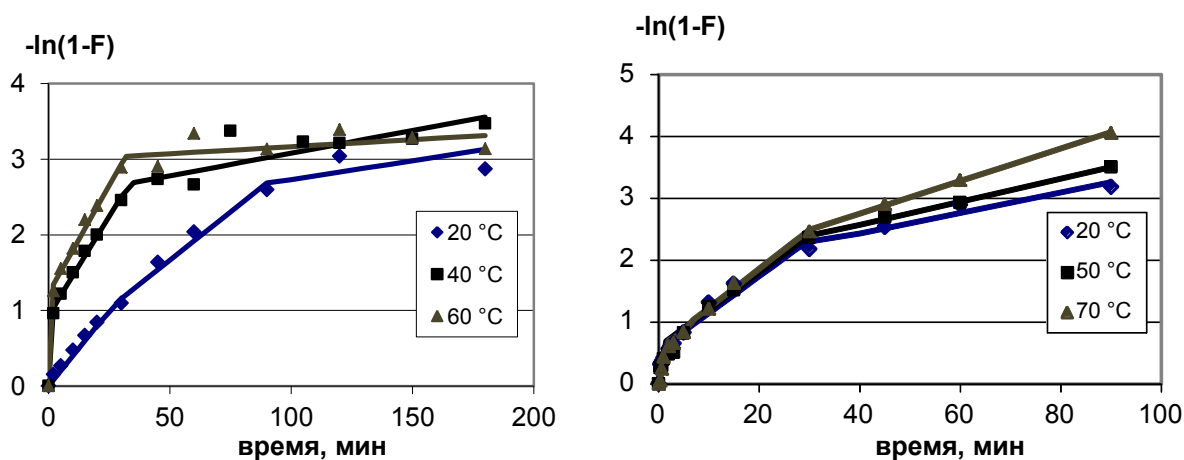


Рисунок 7 – Кинетические зависимости сорбции цезия образцами Т-55(35/1) и Т-55(35/4) при разных температурах

Расчёт коэффициентов диффузии (табл. 6) для образца Т-55(35/4) проводили с использованием модели внутридиффузионной кинетики, описываемой зависимостью

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{\frac{-\pi^2 D t}{R^2}}, \text{ для образца Т-55(35/1) – с помощью линеаризованных зависи-}$$

мостей критерия гомохромности Фурье Fo от времени, предварительно определив значения Fo по зависимости $(F; Fo)$. Выбранные модели наиболее хорошо согласуются с экспериментальными кинетическими кривыми.

Энергию активации E (кДж/моль) процесса сорбции цезия для Т-55(35/4) определяли из температурной зависимости коэффициентов диффузии, предполагая, что зависимость коэффициентов диффузии от температуры описывается уравнением, подобным уравнению Аррениуса:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}}, \text{ где}$$

D, D_0 – значения коэффициентов диффузии при температуре T и при нормальных условиях, $\text{м}^2/\text{с}$; R – универсальная газовая постоянная, $(\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}))$.

Для образца Т-55(35/1) энергию активации рассчитывали с использованием кажущихся констант скорости реакции:

$$E = \frac{R \cdot \ln(a''/a')}{1/T_1 - 1/T_2}, \text{ где}$$

T_1, T_2 – температура, при которой проводится химическая реакция; a', a'' – константа скорости реакции при температуре T_1 и T_2 соответственно.

Таблица 6 – Кинетические параметры сорбции цезия образцами Т-55(35/1) и Т-55(35/4)

Сорбент	Т-55(35/1)			Т-55(35/4)		
	20 °С	40 °С	60 °С	20 °С	50 °С	70 °С
Кажущаяся константа a (мин^{-1}) для каждого участка	$0,041 \pm 0,005$	$\sim 0,48$	$\sim 0,63$	$0,390 \pm 0,270$	$0,370 \pm 0,200$	$0,450 \pm 0,152$
	$0,025 \pm 0,007$	$0,052 \pm 0,007$	$0,057 \pm 0,009$	$0,060 \pm 0,016$	$0,066 \pm 0,012$	$0,069 \pm 0,008$
	$0,004 \pm 0,002$	$0,006 \pm 0,004$	$0,002 \pm 0,003$	$0,017 \pm 0,012$	$0,019 \pm 0,003$	$0,026 \pm 0,002$
Время полуобмена, с	960	110	60	210	256	208
Коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$	$5,86 \cdot 10^{-15}$	$4,08 \cdot 10^{-14}$	$1,03 \cdot 10^{-13}$	$1,48 \cdot 10^{-11}$	$1,41 \cdot 10^{-11}$	$1,72 \cdot 10^{-11}$
	$4,94 \cdot 10^{-14}$	$5,59 \cdot 10^{-13}$	$1,92 \cdot 10^{-13}$	$2,31 \cdot 10^{-12}$	$2,61 \cdot 10^{-12}$	$2,62 \cdot 10^{-12}$
	$2,81 \cdot 10^{-14}$	$3,31 \cdot 10^{-14}$	$7,87 \cdot 10^{-15}$	$6,3 \cdot 10^{-13}$	$7,11 \cdot 10^{-13}$	$1,00 \cdot 10^{-12}$

Изменение условий 1 этапа модифицирования привело к изменению не только кинетических характеристик сорбентов, но и кинетических механизмов сорбции цезия: для образца Т-55(35/4) сорбция лимитируется диффузией цезия в порах различного размера, для образца Т-55(35/1) дополнительный вклад вносит стадия химической реакции, так как значение энергии активации $E = 58,1$ кДж/моль выше, чем для процессов физической сорбции.

В главе 5 исследована сорбция радионуклидов стронция сорбентом Т-5 и смешанным ферроцианидом никеля-калия на его основе.

Предложенный в работе метод модифицирования позволяет осуществлять неполное превращение гидратированного диоксида титана марки Т-5 в смешанные ферроцианиды никеля-калия, поэтому для полученных сорбентов можно ожидать сохранение специфичности по отношению к радионуклидам стронция. Были проведены исследования сорбции стронция образцом Т-55(35/4) в статических и динамических условиях для оценки возможности его использования в качестве комплексного сорбента для совместного извлечения цезия и стронция из ЖРО, а также для одновременного определения в природных водах радионуклидов Sr-90 и Cs-137.

Исследована зависимость сорбции стронция от pH. Показано, что рост степени извлечения стронция происходит достаточно резко в интервале $\text{pH} = 5 - 6$ для сорбента Т-5 и $\text{pH} = 7 - 8$ для Т-55(35/4). Наибольшую специфичность по отношению к стронцию сорбент Т-55(35/4) проявляет в слабощелочной и щелочной среде при значении $\text{pH} > 8$.

Изотермы сорбции стронция из водопроводной воды сорбентами Т-5 и Т-55(35/4) были получены при $\text{pH} = 7,8 \pm 0,2$. Значения коэффициентов распределения стронция рассмотренными сорбентами в пределах погрешности совпадают и равны $10^{(2,8 \pm 0,4)}$ и $10^{(3,0 \pm 0,3)}$ мл/г соответственно.

Для изучения влияния модифицирования гидратированного диоксида титана в смешанные ферроцианиды никеля-калия на кинетику сорбции стронция, сравнивали полученные в идентичных условиях кинетические кривые сорбции стронция (рис. 8). Установлено, что сорбция протекает в смешанно-диффузионном режиме. Модифицирование сорбента Т-5 в ферроцианид приводит к ухудшению кинетических характеристик по отношению к стронцию. Константы скорости сорбции на первом участке

совпадают, на втором участке константы скорости, определенные для сорбента Т-55(35/4), снижаются в 4 раза.

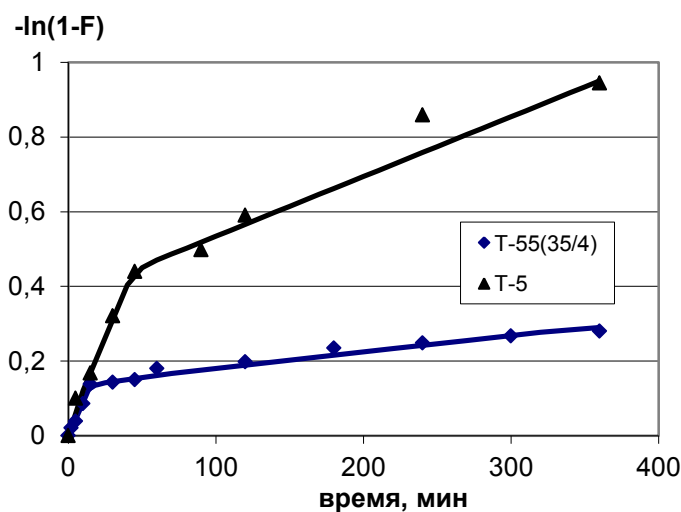


Рисунок 8 – Кинетические кривые сорбции стронция сорбентами Т-55(35/4) и Т-5

Извлечение стронция в динамических условиях проводили при концентрации стабильного стронция 1 мг/л, $pH = 7,6 \pm 0,2$. Средняя степень извлечения стронция из пробы объемом 1 литр составила не более 13 %.

Результаты исследований показали, что сорбент Т-55(35/4) имеет высокий коэффициент распределения стронция при $pH > 8$, но не обладает необходимыми кинетическими характеристиками для концентрирования радионуклида стронция в динамических условиях, очевидно, что модифицирование материала Т-5 приводит к снижению доступности сорбционных центров для стронция. Поэтому возможность его использования в качестве сорбента для определения радионуклидов Cs-137 и Sr-90 в природных водах требует дальнейших экспериментальных исследований. При этом сорбент может быть использован для совместного извлечения цезия и стронция из ЖРО в статическом режиме.

Глава 6 посвящена исследованию сорбционных характеристик промышленных образцов сорбентов марки «Термоксид» по отношению к цезию.

Исследование сорбционных свойств промышленных образцов сорбентов марки «Термоксид» Т-35 (ферроцианида никеля-калия на диоксиде циркония) и Т-3А (фосфата циркония) по отношению к радионуклидам цезия проводили в условиях статики и кинетики сорбции. Показано, что более высокой специфичностью по отношению к цезию обладает сорбент Т-35. Кинетические характеристики сорбентов (константы ско-

рости сорбции и коэффициенты диффузии) сопоставимы в пределах погрешности определения (табл. 7). Установлено, что изменение скорости перемешивания и температуры практически не оказывают влияния на скорость процесса сорбции цезия. Величина энергии активации для сорбентов Т-3А и Т-35 составляет 8,2 и 4,7 кДж/моль соответственно. Показано, что сорбция цезия лимитируется диффузией в порах сорбента.

Таблица 7 – Сравнительная оценка сорбционных характеристик сорбентов

Сорбент	Количество сорбционных центров	Характеристика сорбционных центров		Константы скорости сорбции пер- вых участков (20°C, 490 об/мин)	Коэффици- ент диффу- зии, м ² /с
		K _d , мл/г	емкость цен- тра, мг/г		
Т-3А	1	10 ^(4,9±0,5)	136	0,021 ± 0,003	3,21·10 ⁻¹⁴
Т-35	1	10 ^(5,6±0,5)	63	0,035 ± 0,007	7,26·10 ⁻¹⁵
Т-55(35/1)	3	10 ^(5,6±1,0)	0,001	0,041 ± 0,005	5,86·10 ⁻¹⁵
		10 ^(4,2±0,6)	14,6		
Т-55(35/4)		10 ^(2,4±0,1)	~255	0,39 ± 0,27	1,48·10 ⁻¹¹

Сопоставление сорбционных характеристик сорбентов (табл. 7) показывает, что на всем изученном интервале концентраций от 10⁻⁵ до 1000 мг/л для сорбентов Т-35 и Т-3А выявлено только по одному типу сорбционных центров, в отличие от них синтезированные образцы полифункциональны. Значение коэффициентов распределения цезия для всех сорбентов фактически совпадает с учетом погрешности, константы скорости сорбции при 20 °С для разработанного образца Т-55(35/4) выше в 10 раз, чем у остальных сорбентов, а коэффициент диффузии – в 1000 раз.

В главе 7 проведено сравнительное исследование эксплуатационных характеристик промышленного образца марки «Термоксид» Т-35 и лабораторного образца Т-55(35/1) в динамических условиях. С использованием значений коэффициентов распределения был рассчитан удерживаемый объём колонок, который составил 80 л или 400 000 колоночных объёмов (к.о.).

За время эксперимента через сорбент Т-55(35/1) было пропущено 120000 к.о., через сорбент Т-35 – 110000 к.о. Выходные кривые сорбции цезия из водопроводной воды смешанными ферроцианидами никеля-калия на основе гидратированных диоксидов титана и циркония показали, что сорбционная ёмкость сорбентов далеко не исчерпана, проскок не превысил 4 %. Эксперимент был остановлен вследствие его большой продолжительности и проблем с фильтрацией раствора через колонку, загруженную сорбентом Т-35.

По окончании эксперимента сорбент из обеих колонок был выгружен и определена доля разрушенного сорбента. Установлено, что для сорбента Т-35 часть разрушенного составила 19,3 % от общей массы, для сорбента Т-55(35/1) этот показатель равнялся 0,7 %. Очевидно, что сорбент Т-35 разрушается, что приводит к увеличению гидравлического сопротивления в колонке. Для сорбента Т-55(35/1) отсутствие разрушения и близкий к нулевому проскок при пропущенном объеме 120000 к.о. говорят о его хороших эксплуатационных характеристиках.

Также была исследована возможность использования сорбента Т-55(35/1) в схемах анализа природных вод на содержание Cs-137. Для анализа брали навеску сорбента в количестве 2 г и объем пробы водопроводной воды 10 л. Выход в концентрат определяли по формуле:

$$B = I_k/I_э, \text{ где}$$

I_k , имп/с – скорость счета сорбента, выгруженного из колонки, $I_э$, имп/с – скорость счета эталона.

Выход в концентрат составил $(0,97 \pm 0,02)$. Таким образом, данный сорбент способен сконцентрировать из пробы объемом 10 л более 95 % радионуклида Cs-137 за 5 часов. Снижения времени анализа можно добиться, увеличив навеску сорбента.

Выводы

1. Методом поверхностного модифицирования получены ферроцианидные сорбенты на основе гидратированного диоксида титана. Рассмотрено влияние температуры термообработки носителя, концентрации реагентов, pH раствора, времени и стадийности процесса модифицирования. Показано влияние на состав и текстуру формирующейся сорбционно-активной фазы содержания никеля в сорбенте после первой стадии модифицирования и мольного отношения $\nu = [K_4Fe(CN)_6]/[Ni]$. При повышении степени пересыщения на поверхности раздела фаз увеличивается количество кристаллизационных центров и образуется большое количество мелких частиц, срастающихся впоследствии в плотные и плохо проницаемые структуры. Определены оптимальные условия получения смешанного ферроцианида никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана.

2. Получены и описаны изотермы сорбции цезия синтезированными образцами в широком интервале концентраций. Показано, что все сорбенты являются неоднородными и обладают двумя или тремя типами сорбционных центров. Рассчитаны коэффициенты распределения цезия и параметры сорбционного сродства. Лучшими сорбционными характеристиками обладают образцы сорбентов Т-55(35/1) и Т-55(35/4), для которых значение коэффициента распределения цезия из имитатов ЖРО для наиболее специфичного центра составляет $10^{(5,6 \pm 1,0)}$ мл/г, а общая емкость не менее 270 мг/г. Сорбция цезия протекает во внутридиффузионном режиме, для сорбента Т-55(35/1) дополнительный вклад в кинетический режим вносит химическая реакция.

Изучено влияние на сорбцию цезия элементов аналогов. Показано, что сорбция цезия не зависит от концентрации ионов калия и натрия, конкурентное влияние на сорбцию оказывают только ионы аммония.

3. Исследованы сорбционные характеристики по отношению к цезию сорбентов Т-35 и Т-3А, выпускаемых промышленным способом ЗАО ПНФ «Термоксид». Показано, что сорбент Т-35 при сопоставимом в пределах погрешности с разработанными сорбентами Т-55(35/1) и Т-55(35/4) коэффициенте распределения уступает по кинетическим характеристикам и сорбционной ёмкости. При проведении ресурсных эксплуатационных испытаний сорбентов в динамике показано, что доля разрушенного в ходе эксперимента сорбента Т-35 составила 19,3 % , для Т-55(35/1) разрушено 0,7 % от массы загрузки, что говорит о хороших эксплуатационных характеристиках сорбента.

4. Исследованы возможные области применения сорбентов Т-55(35/1) и Т-55(35/4). Показано, что сорбенты обладают хорошими сорбционными характеристиками по отношению к радионуклидам цезия и могут быть рекомендованы для использования в технологических схемах извлечения цезия из ЖРО, а также в качестве комплексного коллектора для радионуклидов цезия и стронция. Коэффициент распределения стронция для сорбента Т-55(35/4) составляет $10^{(3,0 \pm 0,3)}$ мл/г и СОЕ не менее 98 мг/г. Предложено использование сорбента Т-55(35/4) в схеме анализа природных вод на содержания радионуклидов цезия. Выход цезия в сорбент составил $(97 \pm 2) \%$.

Основные публикации по теме диссертации

В реферируемых изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Бетенеков Н.Д., Воронина А.В., Денисов Е.И., Зеленская М.Л., Кудымов Е.С., Ноговицына Е.В., Чопко Н.Н. Разработка технологий изготовления сорбентов для выделения радионуклидов из отработанного ядерного топлива и методов радиохимического анализа и дезактивации жидких радиоактивных отходов // Записки горного института. – 2005. – Т. 166. – С.169-172.
2. Воронина А.В., Ноговицына Е.В., Бетенеков Н.Д., Чопко Н.Н., Клоков С.П. Изучение закономерностей модифицирования гидратированного диоксида титана марки «Термоксид» в ферроцианиды. I. Получение смешанного ферроцианида никеля-калия // Вестник УГТУ-УПИ. – 2005. – № 15(67). – С.146-151.
3. Воронина А.В., Ноговицына Е.В., Бетенеков Н.Д., Волков А.Е., Вяткина А.В. Изучение закономерностей модифицирования гидратированного диоксида титана марки «Термоксид» в ферроцианиды. II. Получение ферроцианида титана // Вестник УГТУ-УПИ. – 2005. – № 15(67). – С. 151-154.
4. Воронина А.В., Ноговицына Е.В., Бетенеков Н.Д. Исследование механизма сорбции цезия смешанными ферроцианидами на основе сорбентов марки «Термоксид» // Вестник УГТУ-УПИ. – 2005. – № 15(67). – С. 154-160.
5. Воронина А.В., Ноговицына Е.В., Бетенеков Н.Д., Волкова Е.А. Сорбция стронция смешанными ферроцианидами никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана марки «Термоксид» // Вестник УГТУ-УПИ. – 2005. – № 15(67). – С. 160-163.
6. Воронина А.В., Ноговицына Е.В., Бетенеков Н.Д. Оценка статических характеристик ферроцианидов на основе гидратированного диоксида титана марки «Термоксид-5» // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Вып. 6. – С. 960-964.
7. Бетенеков Н.Д., Воронина А.В., Ноговицына Е.В., Чопко Н.Н. Особенности проведения динамических исследований высокоспецифичных сорбентов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Вып. 6. – С. 1115-1118.
8. Воронина А.В., Ноговицына Е.В., Бетенеков Н.Д., Самбуров А.Е., Недобух Т.А. Влияние солевой формы гидроксида титана на сорбционные свойства по отношению к радионуклидам цезия // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Вып. 6. – С. 1119-1124.

9. Ноговицына Е.В., Бетенеков Н.Д., Воронина А.В., Недобух Т.А., Клоков С.П. Получение модифицированных сорбентов высокоселективных к цезию // Вестник УГТУ-УПИ. – 2006. – № 4 (75). – С. 144-147.

10. Ноговицына Е.В., Овечкина Е.В., Воронина А.В., Бетенеков Н.Д. Влияние условий модифицирования сорбента на текстуру его поверхности и сорбционные свойства // Вестник Российской военно-медицинской академии. – 2008. – № 3 (23). – С. 200-201.

В зарубежных изданиях:

1. Voronina A.V., Betenkov N.D., Nogovitsyna E.V., Semenistchev V.S.. Characteristic features of statics and kinetics of caesium sorption with nickel-potassium ferrocyanides based on hydrous titanium and zirconium dioxides // Recent Advances in Ion Exchange Theory and Practice. U. K. London: Society of Chemical Industry. – 2008. – P. 215-221.

2. Semenistchev V.S., Voronina A.V., Mustaphina A.R., Bykov A.A., Nogovitsyna. The ferrocyanide sorbent for extraction of caesium radionuclides from various types of liquid radioactive wastes // Das internationale Symposium Euro-eco hannover 2010 “Okologische, technologische und rechtliche Aspekte der Lebensversorgung” 2-3 Dezember 2010. German, Hannover: Europäische Wissenschaftliche Gesellschaft. – 2010. – P.104.